

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(11) **DE 39 16 983 A 1**

(51) Int. Cl. 4:
C 23 C 16/40

// G02F 1/133,
H01L 31/18,
H02N 6/00,
G09F 9/35

(21) Aktenzeichen: P 39 16 983.9
(22) Anmeldetag: 24. 5. 89
(43) Offenlegungstag: 30. 11. 89

DE 39 16 983 A 1

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)
25.05.88 JP P 63-125792

(71) Anmelder:
Canon K.K., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.;
Kinne, R., Dipl.-Ing.; Grupe, P., Dipl.-Ing.; Pellmann,
H., Dipl.-Ing.; Grams, K., Dipl.-Ing.; Struif, B.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Winter, K., Dipl.-Ing.; Roth,
R., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

(72) Erfinder:
Nishida, Shoji, Nagahama, Shiga, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Bildung funktionaler Zinkoxid-Filme unter Verwendung von Alkylzink-Verbindung und Sauerstoff enthaltendem Gas

Ein funktionaler Zinkoxid-Abscheidungs dünnfilm mit hoher Lichtdurchlässigkeit und niedrigem spezifischem Widerstand kann bei einer tiefen Temperatur von etwa 200°C auf einem preiswerten Substrat, wie Glas, nach einem Verfahren erhalten werden, bei dem man ein Ausgangsmaterial-Gas in einem von einem Filmbildungsraum unterschiedlichen Raum durch Aktivierungsenergie unter Bildung eines Vorprodukts aktiviert, das zur Bildung des Abscheidungsfilms beiträgt, ein Ausgangsmaterial-Gas in einem von dem genannten Filmbildungsraum und dem oben erwähnten Raum unterschiedlichen Raum mittels Aktivierungsenergie unter Bildung einer aktiven Materialart aktiviert, die mit dem Vorprodukt chemisch reagiert, und das Vorprodukt und die aktive Materialart in den genannten Filmbildungsraum einführt und dabei einen Film abscheidet, wobei das Ausgangsmaterial-Gas zur Bildung des Vorprodukts eine Alkylzink-Verbindung und das Ausgangsmaterial zur Bildung der aktiven Materialart ein Sauerstoffgas oder Ozongas sind. Dies ermöglicht eine Massenproduktion hoher Leistung von Sperrschichteinrichtungen unter Verwendung eines pn- oder pin-Übergangs oder einer flachen Hochleistungsanzeigeeinrichtung unter Benutzung von Flüssigkristallen, wodurch die praktische Schaffung von Energiequellen für Haushaltsgeräte oder Energiequellen für elektrisch betriebene Geräte oder großflächige Displaygeräte bei verringerten Kosten erreicht werden kann.

DE 39 16 983 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bildung funktionaler Zinkoxid-Filme, die sich für aktive oder passive Halbleiter-Einrichtungen, insbesondere optische Einrichtungen, wie Solarzellen, Flüssigkristall-Anzeigegeräte und Elektrolumineszenz-Einrichtungen eignen.

ZnO wird seit langem benutzt als grün fluoreszierendes Material in Anzeige-Leuchtstoffröhren oder elektrographischen, lichtempfindlichen Materialien, und es diente auch als Bestandteilmaterial in Einrichtungen unter Benutzung elastischer Wellen an der Oberfläche. In den letzten Jahren wurde bemerkt, daß ein ZnO-Film ein preiswerter, durchsichtiger, elektrisch leitfähiger Film ist. Es wurden verschiedene Untersuchungen über seine Anwendung bei funktionalen Geräten durchgeführt, wie Dünnschicht-Solarzellen, Flüssigkristall-Displays und Elektrolumineszenz-(EL)-Einrichtungen. Als Verfahren zur Bildung dieses ZnO-Dünnschichtfilms sind bekannt geworden das Magnetron-Aufsprühverfahren, das Hochfrequenz-Aufsprühverfahren, das CVD-Verfahren, das Sprühverfahren usw. So sind beispielsweise beschrieben das Magnetron-Aufsprühverfahren in Journal of Crystal Growth, 47 (1979, S. 171, das Hochfrequenz-Aufsprühverfahren in Japanese Journal of Applied Physics, 22 (1983), S. L 254, und das CVD-Verfahren und das Sprühverfahren in Current Topics In Materials Science, 7 (1981) S. 148.

Bei der Anwendung auf Dünnschicht-Solarzellen, Flüssigkristall-Anzeigegerät, EL-Einrichtungen usw. ist es übrigens wichtig, daß der gebildete ZnO-Dünnschichtfilm eine hohe Lichtdurchlässigkeit und einen niedrigen, auf das Volumen bezogenen spezifischen Widerstand hat. Insbesondere sein volumenbezogener spezifischer Widerstand hat eine enge Beziehung zur Filmstruktur und hängt in hohem Maße von dem Bildungsverfahren ab. Das bedeutet, daß es zur Verringerung des volumenbezogenen spezifischen Widerstands nötig ist, daß der ZnO-Dünnschichtfilm in Form eines kristallinen Dünnschichtfilms vorliegt, der längs der C-Achse in der Richtung senkrecht zur Filmebene orientiert ist und die Kristallinität in hohem Maße von dem Filmbildungsverfahren und den Filmbildungsbedingungen abhängt. Ferner ist es im Hinblick auf Anwendungen im Haushalt nötig, daß nach dem benutzten Verfahren ein ZnO-Dünnschichtfilm von guter Kristallinität leicht auf einem preiswerten Substrat, z. B. einem Glassubstrat, mit einer guten Massenproduktivität gebildet werden kann, um preiswerte Geräte herzustellen.

Praktisch einsetzbare ZnO-Dünnschichtfilme wurden jedoch wegen der nachfolgenden angegebenen Nachteile nicht nach den oben erwähnten Verfahren hergestellt. Wie in Japanese Journal of Applied Physics 21 (1982) S. 688 angegeben ist, bestand bei dem Hochfrequenz-Aufsprühverfahren einschließlich des Magnetron-Aufsprühverfahrens das Problem, daß eine hohe Geschwindigkeit aufweisende neutrale Sauerstoffatome oder in dem Filmbildungsraum gebildete negative Sauerstoffionen durch Auftreffstöße auf die Filmoberfläche die Orientierung der C-Achse stören und dadurch bei der Filmbildung den spezifischen Widerstand erhöhen.

Obgleich bei dem CVD-Verfahren die Steuerung gut und die Massenproduktivität befriedigend ist, ergibt sich eine Beschränkung bezüglich des verwendeten Substrats, da wegen der Nutzung der Chlorid-Hydrolyse und der thermischen Zersetzung organischer Verbindungen eine hohe Temperatur oberhalb 500°C erforderlich ist. Ferner ist das Sprühverfahren zur Herstellung niedrigpreisiger Filme geeignet, da die Apparatur preiswert und die Stufen einfach sind. Dagegen ist aber die Steuerbarkeit gering, und die Reproduzierbarkeit der Filmeigenschaft ist nicht befriedigend.

Wenn ein ZnO-Dünnschichtfilm von hoher Lichtdurchlässigkeit und von geringem spezifischem Widerstand auf einem preiswerten Substrat oder auf einem auf der Oberfläche eines solchen Substrats abgeschiedenen funktionalen Film gebildet werden kann, können die Modul-Endkosten des Geräts gesenkt werden; insbesondere können für den Markt preiswerte Sperrschichteinrichtungen (photovoltaische Einrichtungen) geschaffen werden, die als praktische Spannungsquelle in Haushaltsgeräten oder Energiegeräten in Dünnschicht-Solarzellen dienen können. Dies läßt sich nach den Erwartungen jedoch nicht durch die oben beschriebene herkömmliche Technik erreichen, und demgemäß besteht ein dringender Bedarf an einem Verfahren zur Bildung eines Dünnschichtfilms, das zur Abscheidung eines ZnO-Dünnschichtfilms guter Qualität auf einem gewünschten Substrat bei niedriger Temperatur befähigt ist.

Diese Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Überwindung der vorgenannten Probleme des Standes der Technik und in der Schaffung eines Verfahrens zur Bildung eines funktionellen, abgeschiedenen Zinkoxid-Films, mit dem sich die Verbesserung der Produktivität und Massenproduktion des Films leicht erreichen läßt, wobei die optischen und elektrischen Eigenschaften und die Reproduzierbarkeit des gebildeten ZnO-Abscheidungsfilms verbessert und die Filmqualität homogener werden.

Ferner ist die vorliegende Erfindung gerichtet auf die Schaffung einer Sperrschichteinrichtung mit hochwirksamer opto-elektronischer Umsetzungsleistung unter Benutzung eines pn-Übergangs oder pin-Übergangs, die in geeigneter Weise als Energiequelle in Haushaltsgeräten und Energiegeräten verwendet werden kann, wie es typischerweise durch Solarzellen repräsentiert wird.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines optischen Anzeigegeräts, das im typischen Fall repräsentiert wird durch ein flaches, lichtdurchlässiges oder Licht reflektierendes Anzeigegerät mit Hochleistungseigenschaften unter Benutzung flüssiger Kristalle.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines optischen Geräts unter Verwendung eines funktionalen Abscheidungsfilms befriedigender Lichtdurchlässigkeit und eines genügend niedrigen, volumenbezogenen spezifischen Widerstands selbst in einem Fall, wo der Film auf einem amorphen Substrat aus preiswertem Material, wie Glas, Metall, Keramik, Kunstharz, usw., oder auf einem auf einem solchen Substrat gebildeten, funktionalen Abscheidungsfilm, wie z. B. einem Halbleiter-Dünnschichtfilm, gebildet wird.

Die vorgenannte Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren zur Bildung eines funktionalen abgeschiedenen Zinkoxid-Films, bei dem man ein Ausgangsmaterial-Gas in einem anderen Raum als dem Filmbildungsraum mit einer Aktivierungsenergie aktiviert und dadurch ein Vorprodukt bildet, das zur Bildung

des abgeschiedenen Films beiträgt, ein Ausgangsmaterial-Gas in einem anderen Raum als dem Filmbildungsraum und dem eben erwähnten Raum mittels Aktivierungsenergie aktiviert und dadurch eine mit dem Vorprodukt chemisch reagierende Materialart bildet, und das Vorprodukt und die aktive Materialart in den Filmbildungsraum einführt und dadurch einen Film abscheidet, wobei das Ausgangsmaterial-Gas für das Vorprodukt eine Alkylzink-Verbindung und das Ausgangsmaterial-Gas für die Bildung der aktiven Materialart Sauerstoff-Gas oder Ozon-Gas ist.

Nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ist es möglich, in wirksamer Weise den gewünschten Zinkoxid-Dünnsfilm mit hoher Lichtdurchlässigkeit und niedrigem spezifischem Widerstand auf einem preiswerten Substrat, wie Glas, zu bilden, das auf einer Substrattemperatur von etwa 200°C gehalten wird. Hierdurch ist man in der Lage, Sperrschichteinrichtungen hoher Leistungsfähigkeit mit pn-Übergang oder pin-Übergang oder flache Hochleistungsdisplays unter Verwendung von Flüssigkristallen in Massenproduktion herzustellen, wodurch die praktische Herstellung von Energiequellen für Haushaltsgeräte und Energiegeräte oder großflächige Anzeigegeräte bei reduzierten Kosten möglich wird.

Fig. 1 und 2 sind jeweils schematische, erläuternde Darstellungen von Ausführungsformen der zur praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Apparaturen.

Fig. 3 ist eine schematische Ansicht, die den Schichtenaufbau einer a-Si-Solarzelle des pin-Typs erläutert.

Fig. 4 ist eine graphische Darstellung, die die Wellenlängenabhängigkeit des Träger-Sammelwirkungsgrads einer a-Si-Solarzelle des pn-Typs zeigt.

Fig. 5(A) ist ein schematischer Querschnitt des Aufbaus einer Flüssigkristall-Anzeigezelle, und Fig. 5(B) ist ein Schnitt der Zelle nach der Linie A-A der Fig. 5(A).

Die vorliegende Erfindung ist das Ergebnis von Studien der Erfinder zur Überwindung der verschiedenen Probleme bei dem bekannten Verfahren der ZnO-Filmbildung und zur Lösung der oben genannten Aufgabe. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur wirksamen Bildung eines gewünschten funktionalen abgeschiedenen Zinkoxid-Films, der zufriedenstellende Eigenschaften und generelle Verwendungsmöglichkeiten hat.

Das Verfahren zur Bildung eines abgeschiedenen funktionalen Zinkoxid-Films nach der Erfindung besteht darin, daß man ein vorbestimmtes Ausgangsgas in einem Raum, der von dem Filmbildungsraum verschieden ist, mittels einer Aktivierungsenergie, wie Mikrowellen, aktiviert und dadurch ein zur Bildung eines abgeschiedenen Films beitragendes Vorprodukt bildet, ein Ausgangsmaterial-Gas in einem Raum, der von dem Filmbildungsraum und von dem eben erwähnten Raum zur Vorproduktbildung verschieden ist, mittels Aktivierungsenergie, wie Mikrowellen, aktiviert und dadurch eine aktive Materialart bildet, die mit dem Vorprodukt chemisch reagiert, und das Vorprodukt und die aktive Materialart in die Filmbildungskammer einführt und dadurch die Filmabscheidung bewerkstelligt, wobei das Ausgangsmaterial-Gas für die Vorproduktbildung eine Alkylzink-Verbindung und das Ausgangsmaterial-Gas für die Bildung der aktiven Materialart Sauerstoff sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit dem eben beschriebenen Aufbau entspricht der Oberbegriffteil dem grundlegenden Konzept des HR-CVD-Verfahrens (durch Wasserstoffradikale unterstützte CVD-Methode), wie sie in der japanischen Offenlegungsschrift Sho 61-179 869 beschrieben ist. Die vorliegende Erfindung kann als ein Verfahren, das aus dem HR-CVD-Verfahren entwickelt wurde, oder als ein HR-CVD-Verfahren in seiner breiten Bedeutung angesehen werden. Das heißt, bei der japanischen Offenlegungsschrift Sho 61-179 869 wird der abgeschiedene Film erhalten durch getrennte Einführung von (A) einer aktiven Materialart, die durch Zersetzung einer Silizium und ein Halogen enthaltenden Verbindung in einem Aktivierungsraum gebildet wurde, und (B) einer durch eine filmbildende chemische Substanz gebildeten aktiven Materialart, die mit der aktiven Materialart (A) in einem anderen Aktivierungsraum chemisch reagiert bzw. mit dieser in chemischer Reaktion gebracht wird.

Bei dem in diese Offenlegungsschrift beschriebenen Verfahren enthält die Verbindung zur Bildung der aktiven Materialart (A) Silizium und Halogen, und in der japanischen Offenlegungsschrift Sho 61-189 649 ist als Verbindung zur Bildung der aktiven Materialart (A) eine Zink und Halogen enthaltende Verbindung beschrieben. Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung dient eine Alkylzink-Verbindung als Verbindung zur Bildung der aktiven Materialart (A), während Sauerstoff als die chemische Substanz zur Bildung der aktiven Materialart (B) dient.

Bei dem Verfahren der Erfindung wird ein abgeschiedener ZnO-Film gebildet, dessen optische und elektrische Eigenschaften viel besser sind als jene des ZnO-Films, die in der oben genannten Offenlegungsschrift beschrieben sind.

Da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in dem Raum zur Bildung des abgeschiedenen Films keine hoch-energetischen Atome oder Ionen anwesend sind, kann der abgeschiedene Film ohne unerwünschte Wirkungen auf die Orientierung der Kristalle gebildet werden, die sonst zu einem Problem bei dem Aufsprühverfahren usw. führen würden.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich von der herkömmlichen CVD-Methode dadurch, daß ein Vorprodukt, das vorher in einem von dem Filmbildungsraum (nachfolgend als Aktivierungsraum bezeichnet) unterschiedlichen Raum aktiviert wurde und zur Bildung des abgeschiedenen Films beiträgt, und eine aktive Materialart, die mit dem Vorprodukt chemisch reagiert, eingesetzt werden. Da dies die Substrattemperatur bei Bildung des abgeschiedenen Films wesentlich reduziert und dabei im wesentlichen die gleiche Filmbildungsgeschwindigkeit wie bei dem herkömmlichen CVD-Verfahren beibehalten wird, können auf preiswerten Substraten, wie Glas, Abscheidungsfilme von beständiger Filmqualität in einer großen Menge industriell geschaffen werden.

Bei dem Verfahren der Erfindung wird das zur Bildung des Abscheidungsfilms beitragende Produkt dadurch gebildet, daß man dem zur Bildung des Vorprodukts benutzten Ausgangsmaterial eine vorbestimmte Aktivierungsenergie verleiht und dadurch das Material anregt und zersetzt.

Als Ausgangsmaterial zur Bildung des Vorprodukts wird zweckmäßigerweise eine leicht vergasbare Alkyl-

zink-Verbindung eingesetzt, die durch die allgemeine Formel R-Zn dargestellt wird, in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt. Als spezifische Beispiele für die Alkylzink-Verbindung können als typisch Dimethylzink (DmZn) und Diäthylzink (DEZn) erwähnt werden. Da die organischen Zinkverbindungen bei Normaltemperatur flüssig sind, werden sie unter Benutzung eines Inertgases, wie Ar oder He, als Trägergas durchblasen und vergast.

Als Ausgangsmaterial zur Bildung der in der vorliegenden Erfindung eingesetzten aktiven Materialart ist O_2 -Gas, O_3 -Gas usw. zu erwähnen.

Zusammen mit dem Ausgangsmaterial-Gas kann ein inertes Gas, wie Ar oder He oder H_2 -Gas eingesetzt werden.

Als Aktivierungsenergie für die Bildung des Vorprodukts und der aktiven Materialart kann bei der vorliegenden Erfindung zweckmäßigerweise elektrische Energie, z. B. Mirkowelle, Hochfrequenz, Niederfrequenzwelle oder Gleichstrom, Wärmeenergie, die z. B. durch Erhitzung mittels Erhitzer erhalten wurde, IR-Strahlen, usw. oder optische Energie eingesetzt werden, und diese Energien können auch in Kombination miteinander eingesetzt werden.

Ferner kann ein geeigneter Katalysator bei der Bildung der aktiven Materialart aus dem Ausgangsmaterial verwendet werden.

Bei dem Verfahren der Erfindung wird das Verhältnis zwischen der Menge des Vorprodukts und der der aktiven Materialart, die in den Filmbildungsraum eingeführt werden, zweckmäßig in Abhängigkeit von dem Filmabscheidungsbedingungen, der Art des Vorprodukts und/oder der aktiven Materialart usw. bestimmt und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 100:1 bis 1:150 und insbesondere 80:2 bis 1:80 (Verhältnis der eingeführten Strömungsgeschwindigkeiten).

Ferner kann der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildete ZnO-Abscheidungsfilm während der Filmbildung mit einem Verunreinigungselement dotiert werden mit dem Ziel, die Filmeigenschaft, insbesondere die elektrische Eigenschaft deutlich zu verbessern. Als geeignetes Verunreinigungselement kann erwähnt werden Al, In, usw., wobei Al am meisten bevorzugt wird. Die Dotierungsmenge der Verunreinigung wird zweckmäßigerweise in Abhängigkeit der gewünschten elektrischen und optischen Eigenschaften bestimmt.

Das Material, das ein solches Verunreinigungselement als Bestandteil (Verunreinigung einführendes Material) enthält, ist unter Normaltemperatur und Normaldruck gasförmig oder wenigstens unter der Aktivierungsbedingung gasförmig. Erwünschtermaßen werden jene Verbindungen ausgewählt, die in einer üblichen Vergasungseinrichtung leicht vergast werden können. Als Verbindungen können im einzelnen erwähnt werden $Al(CH_3)_3$, $Al(C_2H_5)_3$, $In(CH_3)_3$ und $In(C_2H_5)_3$. Da sie bei Normaltemperatur flüssig sind, können sie unter Verwendung eines Inertgases, wie Ar oder He, als Trägergas durchblasen und vergast werden.

Ferner kann das die Verunreinigung einführende Material zusammen mit dem Ausgangsmaterial-Gas zur Bildung des Vorprodukts und/oder dem Ausgangsmaterial-Gas zur Bildung der aktiven Materialart in den Raum zur Bildung des Vorprodukts und/oder in den Raum zur Bildung der aktiven Materialart eingeführt und aktiviert werden, oder es kann in einem dritten Aktivierungsraum aktiviert werden, der von der betreffenden oben beschriebenen Aktivierungsart verschieden ist, wobei man gemäß obiger Beschreibung der Aktivierungsenergie zweckmäßig auswählt und einsetzt. Demgemäß wird die aktive Materialart, die durch Aktivierung des die Verunreinigung einführenden Materials mit der Aktivierungsenergie (nachfolgend bezeichnet als "aktive Materialart N") gebildet wurde, in den Filmbildungsraum in einer Mischung mit dem Vorprodukt und/oder der aktiven Materialart oder unabhängig eingeführt.

Die Menge der aktiven Materialart N, die in den Filmbildungsraum zur Dotierung des zu bildenden abgeschiedenen Films eingeführt wird, wird zweckmäßig in Abhängigkeit von dem Filmabscheidungsbedingungen, dem Typ des Vorprodukts und/oder der aktiven Materialart oder des Typs des gebildeten abgeschiedenen Film bestimmt. Die Menge des Ausgangsmaterials zur Bildung der aktiven Materialart N ist jedoch vorzugsweise in dem Bereich von $1/10^6$ bis $1/10$, noch bevorzugter in dem Bereich von $1/10^5$ bis $1/20$ und insbesondere in dem Bereich von $1/10^5$ bis $1/50$, bezogen auf das Ausgangsmaterial für die Vorproduktbildung.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Substrat kann entweder elektrisch leitfähig oder elektrisch isolierend sein:

Als elektrisch leitfähiges Substrat ist zu erwähnen beispielsweise Metall, wie NiCr, Edelstahl, Al, Cr, Mo, Au, In, Nb, Ta, V, Ti, Pt und Pd oder deren Legierungen.

Als üblicherweise eingesetztes elektrisch isolierendes Substrat können Filme oder Folien aus synthetischen Harzen, wie Polyester Polyäthylen, Polycarbonat, Celluloseacetat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polystrol und Polyamid, Glas, Keramik, Papier usw. erwähnt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Druck bei der Bildung/Mischung des Vorprodukts und der aktiven Materialart und je nach dem Einzelfall der Materialart N in dem Raum in offener Verbindung mit dem Filmbildungsraum (nachfolgend als Bildungs/Mischungsraum bezeichnet) vorzugsweise unter Berücksichtigung der Reaktionsfähigkeit zwischen den Materialien und im allgemeinen des Druckes bei der Einführung der betreffenden Materialien optimal bestimmt werden und beträgt vorzugsweise 10×10^{-7} bis 3×10^2 Torr und insbesondere 1×10^{-6} bis 10^2 Torr.

Ferner wird der Druck in dem Filmbildungsraum, d. h. der Druck in dem Raum, in dem das filmbildende Substrat angeordnet ist, durch eine Differentialabsaugung oder ein Absauggerät in Relation mit dem Einführungsdruck und der Strömungsgeschwindigkeit des Vorprodukts, der aktiven Materialart und ferner der aktiven Materialart N in dem Bildungs/Mischungsraum auf einen gewünschten Wert eingestellt. Er liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1×10^{-3} bis 1×10^2 Torr, noch bevorzugter von 1×10^{-2} bis 30 Torr und insbesondere in dem Bereich von 5×10^{-2} bis 10 Torr.

Die Substrattemperatur (T_s) bei der Filmbildung wird zweckmäßig in Relation zu dem Typ des gebildeten Abscheidungsfilms und des eingesetzten Substrats bestimmt und liegt vorzugsweise im Bereich von Raumtem-

peratur bis 600°C, bevorzugter von 50 bis 500°C, insbesondere in dem Bereich von 100 bis 450°C.

Das oben beschriebene erfindungsgemäße Verfahren kann in einer geeigneten Apparatur praktisch durchgeführt werden. Die in den Fig. 1 und 2 gezeigten Apparaturen können als deren bevorzugte Ausführungsformen angesehen werden.

Bei der in Fig. 1 gezeigten Apparatur ist ein Substrat 103 auf einer Substratkassette 102 befestigt, die in einer Filmbildungskammer 101 angeordnet ist. Das Substrat 103 wird durch Strahlung mit einem IR-Erhitzer 105 unter dem Kontrollinstrument einer Temperaturkontrollvorrichtung 104 erhitzt. Die Substrattemperatur 102 wird durch eine Transporteinrichtung 106 über ein Torventil 107 zu einer anderen Filmbildungskammer 113 oder einer Beladesperrkammer 112 transportiert. Das Ausgangsmaterial-Gas für die Vorproduktbildung wird aus einer Gaseinführungsleitung 108 eingeführt, in einer Aktivierungskammer 108' durch Aktivierungsmittel 109 aktiviert und dann in die Filmbildungskammer 101 eingeführt. Auf der anderen Seite wird das Ausgangsmaterial-Gas zur Bildung der aktiven Materialart aus der Gaseinführungsleitung 110 eingeführt, in einer Aktivierungskammer 110' durch Aktivierungsmittel 11 aktiviert und in die Filmbildungskammer 101 eingeführt und mit dem Vorprodukt unter Bildung eines Abscheidungsfilms auf dem Substrat 103 umgesetzt. Die Aktivierungsmittel umfassen jene Mittel zur Zersetzung, Polymerisation, Radikalbildung usw. des Ausgangsmaterial-Gases für die Vorproduktbildung und des Ausgangsmaterial-Gases für die Bildung der aktiven Materialart mittels elektrischer Energie, wie Gleichstrom, Hochfrequenzwellen und Mikrowellen, Lichtenergie, Wärmeenergie oder Katalysator, wodurch die Reaktion zwischen dem Ausgangsmaterial-Gas zur Vorproduktbildung und dem Ausgangsmaterial-Gas zur Bildung der aktiven Materialart oder die Umsetzung an der Oberfläche des Substrats begünstigt werden.

Das Gas in der Filmbildungskammer wird von der Absaugpumpe 115 über ein Ventil 114 abgezogen, und die Filmbildungskammer wird innen auf einen vorbestimmten Druck gehalten.

Zur Steuerung der elektrischen Eigenschaft des Abscheidungsfilms wird ferner wie oben beschrieben das Dotierungsmaterial dem Ausgangsmaterial-Gas zur Bildung des Vorprodukts oder dem Ausgangsmaterial-Gas zur Bildung des Vorprodukts oder dem Ausgangsmaterial-Gas zur Bildung der aktiven Materialart zugesetzt.

Die in Fig. 2 erläuterte Apparatur ist eine Modifizierung der in Fig. 1 gezeigten Apparatur, in der eine Aktivierungskammer 210 in ihrem Zentralkanal ein doppelwandiges Rohr hat, das ein Vorprodukt bildendes Transportrohr 208 und ein die aktive Materialart bildendes Transportrohr 209 aufweist, welches das Rohr 208 umgibt. Das Vorprodukt bildende Transportrohr 208 ist offen, wobei ein solcher Abstand bis zum Eingang der Filmbildungskammer 201 gelassen ist, daß das Vorprodukt und die aktive Materialart vorzugsweise vor Eintritt in die Filmbildungskammer 201, speziell etwa 0 bis 50 mm, vorzugsweise 0 bis 30 mm vor dem Eintritt gemischt sind. Die Öffnung des Rohres 208 in der Aktivierungskammer 210 kann eine Düse oder strukturierte Mündung haben (obgleich diese nicht dargestellt ist).

Das Ausgangsmaterial zur Bildung des Vorprodukts wird zwischen der Öffnung des Vorprodukts bildenden Transportrohr 208 und dem Eingang der Filmbildungskammer 201 angeregt und aktiviert und in die Filmbildungskammer 201 eingeführt, während sie mit der aktiven Materialart gemischt wird, um auf dem Substrat 203 einen Abscheidungsfilm zu bilden.

Die Bildung des gewünschten ZnO-Dünnsfilms nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Benutzung der in Fig. 1 oder Fig. 2 erläuterten Apparatur wird im einzelnen erläutert, jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Beispiel 1

Ein ZnO-Dünnsfilm wurde unter Benutzung der in Fig. 1 gezeigten Apparatur abgeschieden, und die elektrischen und optischen Eigenschaften bestimmt. Ein Substrat 103 aus Glas Nr. 7059, hergestellt von Coning Co., in der Größe von 50 mm x 50 mm wurde an der Substratkassette 102 auf dem Substrattransportgerät 106 in der Beladesperrkammer 112 befestigt, und der Innenraum der Beladesperrkammer 112 wurde durch eine nicht dargestellte Absaugpumpe auf einen Druck unter 10^{-5} Torr evakuiert. Inzwischen wurde die Filmbildungskammer 101 durch die Absaugpumpe auf einen Druck unter 10^{-7} Torr evakuiert. Als die Drucke sich in beiden Kammern angeglichen hatten, wurde das Torventil 107 geöffnet, und die Substratkassette 103 wurde durch die Substrattransportvorrichtung 106 in die Filmbildungskammer 01 transportiert.

Dann wurde das Substrat durch den IR-Erhitzer 105 auf eine Temperatur von 200°C erhitzt.

O₂-Gas (verdünnt mit Ar: O₂/Ar = 1%), das in dem Gasbehälter 16 gespeichert war, wurde in die Gaseinführungsleitung 108 eingeführt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit durch den Massenströmungsregler 118 auf 10 sccm (Standard-cm³/min) geregelt wurde. Nachdem der Innendruck der Filmbildungskammer 101 durch Einstellung des Öffnungsgrades des Absaugventils 114 auf 0,5 Torr gehalten wurde, wurde von dem Mikrowellengenerator 109 eine Mikrowellenenergie von 200 W und 245 GHz zugeführt.

Dann wurde in dem Gasbehälter 117 gespeichertes Ar-Gas in flüssiges DEZn in der Dewar-Flasche 124 mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 15 sccm unter Kontrolle durch den Massenströmungsregler 121 eingeführt, wobei Blasen aufperlten und mit DEZn gesättigtes Ar-Gas in die Gaseinführungsleitung 110 eingeführt wurde. Dann erfolgte in der Aktivierungskammer 110', die vorher durch den elektrischen Ofen 111 auf 500°C erhitzt worden war, Zersetzung und danach Einführung in die Filmbildungskammer 101 zur Durchführung der Filmbildung, wobei der Innendruck auf 0,5 Torr gehalten wurde.

Die Menge des eingeführten DEZn war $1,5 \times 10^{-6}$ Mol/min, was durch Überwachung der Temperatur des thermostatisierten Wassers in dem thermostatischen Wasserbehälter 127 außenseitig der das DEZn enthaltenden Dewar-Flasche 124 eingestellt wurde, wodurch die Temperatur des flüssigen Ausgangsmaterials überwacht wurde. In der Zeichnung bedeutet die Bezugszahl 130 das thermostatisierte Wasser für die Temperaturüberwachung und die Bezugszahl 133 einen Erhitzer.

Die Filmbildungszeit betrug 3 Minuten, und die Dicke des abgeschiedenen ZnO-Films war 5000 Å. Die oben erwähnten Filmbildungsbedingungen sind insgesamt in Tabelle 1 angegeben. Die elektrischen und optischen Eigenschaften des gebildeten ZnO-Films sind in Tabelle 2 aufgeführt. Zum Vergleich sind die Eigenschaften des ZnO-Films, der unter den in Tabelle 3 angegebenen Filmbildungsbedingungen unter Verwendung einer üblichen Hochfrequenz-Aufsprühhapparatur gebildet wurde, ebenfalls angegeben. Das Aufsprühen erfolgte unter Verwendung des gleichen Substrats aus Glas Nr. 7059 des Herstellers Conig Co. in der Größe 50 mm x 50 mm wie oben angegeben, wobei ein Sinter-ZnO-Target von 80 mm Durchmesser in einer Lage 6 mm oberhalb des Substrats angebracht wurde und der Innendruck mit Ar-Gasatmosphäre auf 0,05 Torr gehalten wurde und die Hochfrequenzenergie 50 W betrug. Die Substrattemperatur war 85°C, und die Dicke des abgeschiedenen Films betrug 5000 Å.

Aus den Ergebnissen in Tabelle 2 ist ersichtlich, daß der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildete ZnO-Film in den optischen und elektrischen Eigenschaften ausgezeichnet ist und die Abscheidungsgeschwindigkeit größer als die bei der Hochfrequenz-Aufsprühhmethode war. Demgemäß ist der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene ZnO-Film als durchsichtiger, elektrisch leitfähiger Film für optische Geräte außerordentlich brauchbar.

Bei der Analyse der Oberflächenstruktur des gebildeten ZnO-Films durch Elektronenstrahl-Reflexionsdiffraktometrie wurde gefunden, daß an dem erfindungsgemäßen ZnO-Film ein Reflexionsmuster von der Oberfläche (002) sowie die Orientierung der C-Achse in Richtung senkrecht zur Filmebene zu beobachten war, während die Orientierung der C-Achse bei dem nach der Hochfrequenz-Aufsprühhmethode erhaltenen ZnO-Film nicht festzustellen war. Da somit durch das erfindungsgemäße Verfahren unerwünschte Effekte durch hochenergetische Atome oder Ionen eliminiert werden, wird ein ZnO-Film von zufriedenstellender Kristallinität erhalten.

Bei dem oben beschriebenen Verfahren erfolgte die Filmbildung nun in der Weise, daß O₂-Gas durch mit Ar-Gas verdünntem O₃ (O₃/Ar = 1 Vol.-%) in dem Gasbehälter 116 ersetzt wurde, und das Gas wurde durch die Gaseinführungsleitung 108 eingeführt. Das O₃/Ar-Gas wurde durch den Massenströmungsregler 118 auf 10 sccm eingestellt. Die elektrischen und optischen Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen ZnO-Films waren identisch mit denen, die man durch das obige Verfahren gemäß Tabelle 2 erhielt.

Beispiel 2

Ein mit Al dotierter ZnO-Film wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unter Benutzung der in Fig. dargestellten Apparatur abgeschieden. Die Filmbildungsvorgänge und Filmbildungsbedingungen waren die gleichen wie die in Beispiel 1 beschriebenen mit der Ausnahme, daß Al(C₂H₅)₃ (TEAL) als Dotierungsmittel eingesetzt wurde und in der Dewar-Flasche 123 aufbewartes flüssiges TEAL mit Ar-Gas beblasen und mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 sccm in die Gaseinführungsleitung 110 und darauf in die Aktivierungskammer 110' eingeführt wurde. Die Menge des eingeführten TEAL wurde durch Überwachung der Temperatur des thermostatierten Wassers in dem Thermostat-Wasserbehälter 129 außerhalb der Dewar-Flasche 123 durch einen Erhitzer auf $4,5 \times 10^{-9}$ Mol/min eingestellt.

Die elektrischen und optischen Eigenschaften des entstandenen ZnO : Al-Films sind in Tabelle 4 angegeben. Aus den Ergebnissen ist zu entnehmen, daß die elektrische Eigenschaft des ZnO : Al-Films nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gegenüber einem nicht mit Al dotierten ZnO-Film nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weiter verbessert wird.

Beispiel 3

Ein ZnO-Film und ein ZnO : Al-Film wurden nach den gleichen Arbeitsgängen wie in den Beispielen 1 und 2 unter Benutzung der in Fig. 2 gezeigten Apparatur abgeschieden. Die Filme wurden gebildet unter Einsatz von DMZn als Ausgangsmaterial für die Vorproduktbildung. H₂-Gas und O₂-Gas, das mit Ar (O₂/Ar = 1 Vol.-%) verdünnt war, zur Bildung der aktiven Materialform bzw. Al(CH₃)₃ (TMAI) als Dotierungsmittel. Bei den Filmbildungsvorgängen wurde nach Erhitzen des Substrats wie in Beispiel 1 angegeben ein in dem Gasbehälter 216 aufbewartes H₂-Gas durch den Massenströmungsregler 218 auf 5 sccm eingestellt und das in dem Gasbehälter 222 aufbewarte O₂-Ar-Gas durch den Massenströmungsregler 219 auf 10 sccm eingestellt. Die Gase wurden unter Mischung miteinander in die aktive Materialart bildende Transportleitung 209 eingeführt. Andererseits wurde das Ar-Gas aus dem Gasbehälter 217 durch den Massenströmungsregler 221 eingestellt und mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 15 sccm in das flüssige DMZn eingeführt, das in der Dewar-Flasche 224 aufbewahrt war. Nach dem Durchblasen wurde das mit DMZn gesättigte Ar-Gas in die Vorprodukt bildende Transportleitung 208 eingeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit des DMZn war $1,5 \times 10^{-6}$ Mol/min. Nach dem Dotieren wurde das Gas aus dem Ar-Gasbehälter 217 durch den Massenströmungsregler weiter überwacht und in flüssiges, in der Dewar-Flasche 223 aufbewartes TMAI mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 sccm eingeleitet. Das mit TMAI gesättigte Ar-Gas wurde mit dem mit DMZn gesättigten Ar-Gas gemischt und in die das Vorprodukt bildende Transportleitung 208 eingeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit des eingeführten TMAI war $4,0 \times 10^{-9}$ Mol/min.

Der Innendruck der Filmbildungskammer 210 wurde dann durch Einstellung des Öffnungsgrades des Absaugventils 214 auf 0,2 Torr gehalten. Dann wurde von dem Mikrowellengenerator 211 eine Mikrowellenenergie von 200 W mit 2,45 GHz aufgegeben, um die Filmbildung zu starten.

Die Filmbildungszeit war 5 Minuten und die Dicke des abgeschiedenen Films war für den ZnO-Film und den ZnO : Al-Film 5000 Å. Die Filmbildungsbedingungen sind zusammengefaßt in Tabelle 5 angegeben.

Die elektrischen und optischen Eigenschaften des so erhaltenen ZnO-Films und ZnO : Al-Films sind in Tabelle 6 angegeben.

Beispiel 4

Eine Sperrschicht-Einrichtung des Typs mit pin-Übergang des in Fig. 3 gezeigten Aufbaus wurde unter Verwendung von in Beispiel 3 dargestellten ZnO- und ZnO : Al-Filmen hergestellt.

Der Aufbau der in Fig. 3 gezeigten Einrichtung war:

SUS 301/Ag 302/ZnO 303/n⁺-Si 304/i-a-Si 305/p⁺-Si 306/ZnO : Al 307/Cr 308/Ag 309/Cr 310,

ausgehend von der Substratseite. Zuerst wurde Ag 302 mittels Hochfrequenz-Magnetron-Aufsprühung bei einer Ar-Strömungsgeschwindigkeit von 25 sccm unter einem Druck von 5×10^{-3} Torr bei Raumtemperatur bis auf eine Dicke von 3000 Å aus dem Dampf auf dem Substrat 301 abgeschieden. Die zugeführte elektrische Energie betrug 60 W, und die Aufsprühgeschwindigkeit war 100 Å/min.

Dann wurde auf dem mit Ag 302 beschichteten SUS-Substrat 301 ein ZnO-Film 303 in gleicher Weise wie in Beispiel 3 gebildet. Dann wurden auf dem ZnO-Film 303 unter Verwendung einer üblichen Plasma-CVD-Apparatur des Diodentyps a-Si-Filme 304, 305 und 306 in der Reihenfolge n, i, p von unten abgeschieden. Dabei wurde für die Filmbildung der p-Schicht 306 der Film durch Erhöhen der Entladungsleistung (bezeichnet als p⁺-µs-Si) fein kristallisiert. In diesem Fall wurde die Plasma-Apparatur nach dem erfindungsgemäßen Verfahren über das Torventil 207 mit der Filmbildungskammer 201 in ZnO-Filmbildungsapparat verbunden, und die Plasma-Apparatur hatte drei getrennte Kammern, so daß die betreffenden n-, i- und p-Schichten unabhängig gebildet werden konnten. Die Filmbildungsbedingungen für die betreffenden n-, i- und p-Schichten sind in Tabelle 7 angegeben.

Nach Bildung der Filme für jede der a-Si-Schichten 304, 305 und 306 wurde das Substrat 301 wiederum durch das Ventil 207 zu der Filmbildungskammer 201 transportiert, und nach der gleichen Arbeitsweise wie in Beispiel 1 wurde der ZnO : Al-Film 307 als durchsichtige, elektrisch leitfähige Schicht abgeschieden. Schließlich wurde auf dem ZnO : Al-Film 307 unter Benutzung einer üblichen Vakuum-Dampfabscheidungsapparatur und einer Metallmaske unter Bildung der Kollektorelektrode 311 jede der Schichten Cr 308/Ag 309/Cr 310 in den Dicken 200 Å/10 000 Å/400 Å aus dem Dampf abgeschieden.

Die Sperrschichteigenschaften der entstandenen Sperrschichteinrichtung unter AM-Lichtstrahlung sind in Tabelle 8 angegeben. Zum Vergleich sind auch die Eigenschaften einer Sperrschichteinrichtung angegeben, die unter den gleichen Bildungsbedingungen wie oben beschrieben gebildet wurde, wobei der abweichend die ZnO-, ZnO : Al-Filme durch die in Beispiel 1 angegebenen Hochfrequenzaufsprühung gebildet wurden. Für die Filmbildung des ZnO : Al durch Hochfrequenzaufsprühung diente ein 2 Gew.-% Al₂O₃ enthaltendes ZnO-Sinterprodukt unter den in Tabelle 3 angegebenen Bedingungen als Target (80 mm Durchmesser). Die Eigenschaften des ZnO : Al-Films waren in diesem Fall bei der Lichtdurchlässigkeit im wesentlichen die gleichen und zeigten einen um etwa 20% geringeren Wert für den spezifischen Widerstand im Vergleich zu dem ZnO-Film, der nach der Hochfrequenz-Aufsprühmethode in Tabelle 2 hergestellt wurde.

Wie aus Tabelle 8 ersichtlich ist, zeigt die Sperrschichteinrichtung unter Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Filme aus ZnO und ZnO : Al als transparente elektrisch leitfähige Filme höhere Kurzschluß-Photoströme und Kurvenfaktoren als jene unter Verwendung von Filmen aus ZnO und ZnO : Al, die durch Hochfrequenz-Aufsprühung hergestellt wurden.

Bei Prüfung der Wellenlängenabhängigkeit des Träger-Sammelwirkungsgrades ergab sich, daß der Träger-Sammelwirkungsgrad 402 für die Sperrschichteinrichtung mit ZnO- und ZnO : Al-Filmen durch Hochfrequenz-Aufsprühung auf der Seite der kürzeren Wellenlänge schlechter ist als der Träger-Sammelwirkungsgrad 401 der Sperrschichteinrichtung mit erfindungsgemäßen ZnO und ZnO : Al-Filmen, wie sich aus Fig. 4 ergibt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die p/ZnO : Al-Grenzschicht oder die i/p-Grenzschicht durch die hochenergetischen Ionen beschädigt wurde, die zu Beginn der ZnO : Al-Filmbildung durch Aufsprühung auf das Substrat flogen.

Beispiel 5

Eine Flüssigkristall-Displayzelle des in Fig. 5 gezeigten Aufbaus wurde unter Verwendung des in Beispiel 3 dargestellten ZnO : Al hergestellt.

Die Flüssigkristall-Displayzelle wurde hergestellt nach einem üblichen Herstellungsverfahren für eine Feldefekt-Flüssigkristall-Displayzelle. Nach der Abscheidung eines ZnO : Al-Films 502 auf einem Glassubstrat 501 in der gleichen Weise wie in Beispiel 3 wurde auf dem so gebildeten ZnO : Al-Film 502 ein vorbestimmtes Bildmuster auf gebracht, und dann erfolgte eine Ausrichtbehandlung der Oberfläche durch ein Reibverfahren, um so die Flüssigkristall-Moleküle auszurichten. Eine niedrig-schmelzende Glaspaste als Umfangsabdichtmaterial 503 wurde auf den Substratumfang in einer vorbestimmten Dicke durch ein Siebdruckverfahren aufgedruckt, wobei für die Flüssigkristall-Injektion eine Flüssigkristall-Injektionsöffnung 508 gelassen wurde. Zwei so behandelte Substrate wurden übereinandergelegt, wobei die ZnO : Al-Filme 502 so gegenüber lagen, daß ihre Orientierungsrichtungen senkrecht zueinander liegen, und die Substrate wurden unter 2-stündiger Erhitzung auf 200°C bei einem Substratspalt von 50 µm durch Pressung verbunden. Nach dem Injizieren von handelsüblichen, verdrillt-nematischen Flüssigkristallen 506 in den so erhaltenen Behälter der Flüssigkristall-Anzeigezelle durch das Flüssigkristall-Injektionsloch 508 wurde dieses Loch mit Lochabdichter 507 aus Epoxyharz abgedichtet. Zur Sichtbarmachung der Verschiebung der Flüssigkristall-Moleküle wurden auf einem Glassubstrat ein Polarisationsfilm 504 und ein Reflexionsfilm 505 gebildet.

Zum Vergleich wurde eine ähnliche Flüssigkristall-Displayzelle unter Verwendung von ZnO : Al durch Hochfrequenz-Aufsprühung hergestellt, wie in Beispiel 4 gezeigt wurde. Die Ausrichtung der Flüssigkristalle wurde visuell geprüft, nachdem 250 Stunden eine Gleichstromspannung angelegt worden war. Die Ergebnisse sind in

Tabelle 9 angegeben. In der Tabelle 9 bezeichnet das Symbol "O" eine zufriedenstellende, homogene Orientierung ohne Orientierungsausfälle, während das Symbol "x" anzeigt, daß die homogene Orientierung verschlechtert war.

Bei Beobachtung des Oberflächenzustands des ZnO : Al-Films unmittelbar nach der Bildung durch ein optisches Mikroskop stellte man in dem durch Hochfrequenz-Aufsprüfung hergestellten ZnO : Al-Film eine körnige Unebenheit von etwa 2 bis 10 µm Größe fest. Die Unebenheit wurde gebildet aus Targetbestandteil-Teilchen oder deren Fragmente, die während des Aufsprühens direkt aus dem Targetmaterial gebildet auf dem Substrat als Hindernisse abgeschieden wurde, die zum Teil als punktartige Bild-Defekte erkannt wurden, wenn die Einrichtung als Flüssigkristall-Anzeigezelle betrieben wurde.

Demgegenüber wurden die vorgenannten Bild-Defekte an einer Flüssigkristall-Displayzelle mit dem erfindungsgemäßen ZnO : Al-Film nicht festgestellt, sondern man erhielt eine zufriedenstellende Bildqualität, woraus zu erkennen war, daß der durchsichtige, elektrisch leitfähige Film nach der vorliegenden Erfindung auch für die Flüssigkristall-Anzeigeeinrichtung einsetzbar ist.

Tabelle 1

eingesetztes Gas	Strömungsgeschwindigkeit	Substrattemperatur (°C)	Innendruck (Torr)	Temperatur des elektr. Ofens (°C)/Mikrowellenleistung (W)
DEZn	$1,5 \times 10^{-5}$ Mol/min			
Ar	15 sccm	200	0,5	500/200
O ₂ /Ar (1%)	10 sccm			

Tabelle 2

Probe	Lichtdurchlässigkeit (%) (550 nm)	spez. Widerstand (Ω · cm)	Löcherbeweglichkeit (Elektron) (cm ² /V · S)
ZnO-Film, gebildet nach dem erfindungsgemäßen Verfahren	90	3×10^{-3}	20
ZnO-Film, gebildet durch Hochfrequenzaufsprüfung	88	8×10^{-3}	9

Tabelle 3

Hochfrequenzleistung (W)	Innendruck (Torr)	Substrattemperatur (°C)	Filmbildungsperiode (Minuten)
50	0,05	85	120

Tabelle 4

Probe	Lichtdurchlässigkeit (%) (550 nm)	spez. Widerstand (Ω · cm)	Löcherbeweglichkeit (Elektron) (cm ² /V · S)
ZnO-Film der vorliegenden Erfindung	90	3×10^{-3}	20
ZnO : Al-Film der vorliegenden Erfindung	90	9×10^{-4}	24

Tabelle 5

eingesetztes Gas	Strömungs- geschwindigkeit	Substrat- temperatur (°C)	Innendruck (Torr)	Mikrowellenleistung (W)
DMZn Ar (TMAI)	$1,5 \times 10^{-6}$ Mol/min 15 sccm (20 sccm) ($4,0 \times 10^{-9}$ Mol/min)	200	0,2	200
H ₂	5 sccm			
O ₂ Ar	1 Vol.-% bezogen auf Ar 10 sccm			

(): nach Dotierung

Tabelle 6

Probe	Lichtdurchlässigkeit (%) (550 nm)	spez. Widerstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Löcher- beweglichkeit (Elektron) ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
ZnO-Film der vorliegenden Erfindung	91	4×10^{-3}	18
ZnO : Al-Film der vorliegenden Erfindung	91	1×10^{-3}	20

Tabelle 7

eingesetztes Gas	Strömungs- geschwindigkeit (sccm)	Innendruck (Torr)	Substrat- temperatur (°C)	HF-Entladungs- leistung (W*)	Film- dicke (Å)
p SiH ₄ /H ₂ (10%)	3				
B ₂ H ₆ /H ₂ (3000 ppm)	1,5	2,0	200	25	100
i SiH ₄ (100%)	1,0	0,2	250	1,2	5000
SiH ₄ (100%)	0,2				
n PH ₃ /H ₂ (2500 ppm)	1,6	0,5	250	1,5	300

*) unter Benutzung einer Frequenz von 13,56 MHz

Tabelle 8

Probe	Offenspannung (V)	Kurzschluß-Photostrom (mA/cm ²)	Kurvenfaktor	Umsetzungsleistung (%)
A*)	0,94	16,1	0,70	10,5
B**)	0,94	14,8	0,68	9,5

*) Sperrschichteinrichtung mit ZnO, ZnO : Al gemäß der Erfindung

**) Sperrschichteinrichtung mit ZnO, ZnO : Al durch HF-Aufsprühung

Tabelle 9

	Flüssigkristall-Displayzelle mit ZnO : Al-Film, der nach dem erfindungs- gemäßen Verfahren erhalten wurde	Flüssigkristall-Displayzelle mit ZnO : Al-Film, der durch HF-Besprühung erhalten wurde
--	---	--

Orientierungszustand,
nachdem 250 Stunden Gleichspannung
angelegt war

○

x

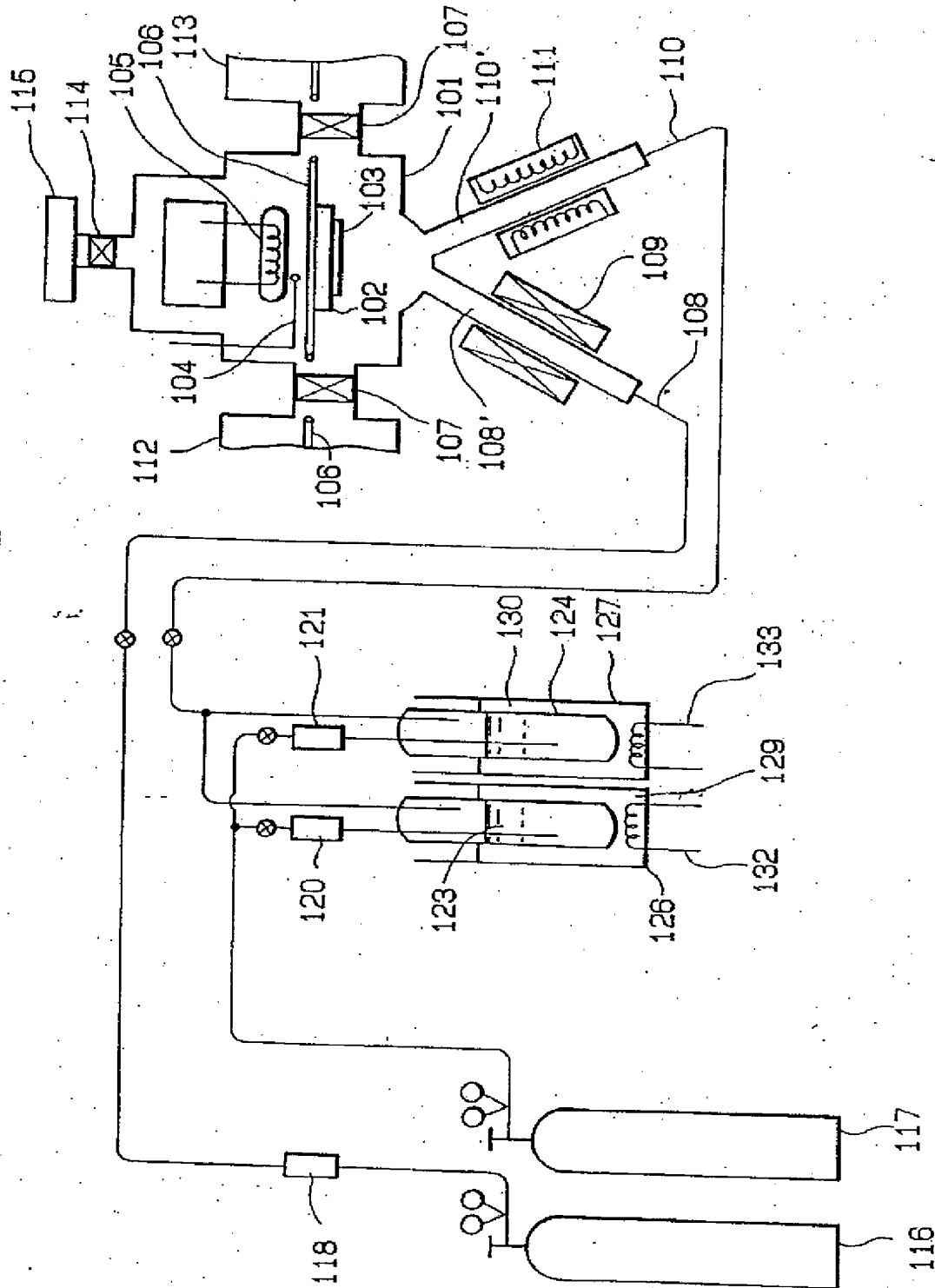
Patentansprüche

1. Verfahren zur Bildung eines funktionalen Zinkoxid-Abscheidungsfilms, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Ausgangsmaterial-Gas in einem von einem Filmbildungsraum unterschiedlichen Raum durch Aktivierungsenergie unter Bildung eines Vorprodukts aktiviert, das zur Bildung des Abscheidungsfilms beiträgt, ein Ausgangsmaterial-Gas in einem von dem genannten Filmbildungsraum und dem oben erwähnten Raum unterschiedlichen Raum mittels Aktivierungsenergie unter Bildung einer aktiven Materialart aktiviert, die mit dem Vorprodukt chemisch reagiert, und das Vorprodukt und die aktive Materialart in den genannten Filmbildungsraum einführt und dabei einen Film abscheidet, wobei das Ausgangsmaterial-Gas zur Bildung des Vorprodukts eine Alkylzink-Verbindung und das Ausgangsmaterial für die Bildung der aktiven Materialart ein Sauerstoffgas oder Ozongas ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylzink-Verbindung eine durch die allgemeine Formel R-Zn repräsentierte Verbindung ist, in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis zwischen dem Vorprodukt und der aktiven Materialart als Verhältnis der eingeführten Strömungsgeschwindigkeiten in dem Bereich von 100 : 1 bis 1 : 150 gehalten wird.

3916983

Nummer: 39 16 983
 Int. Cl. 4: C 23 C 16/40
 Anmeldetag: 24. Mai 1989
 Offenlegungstag: 30. November 1989

FIG. 1



3916983

3916983

FIG. 2

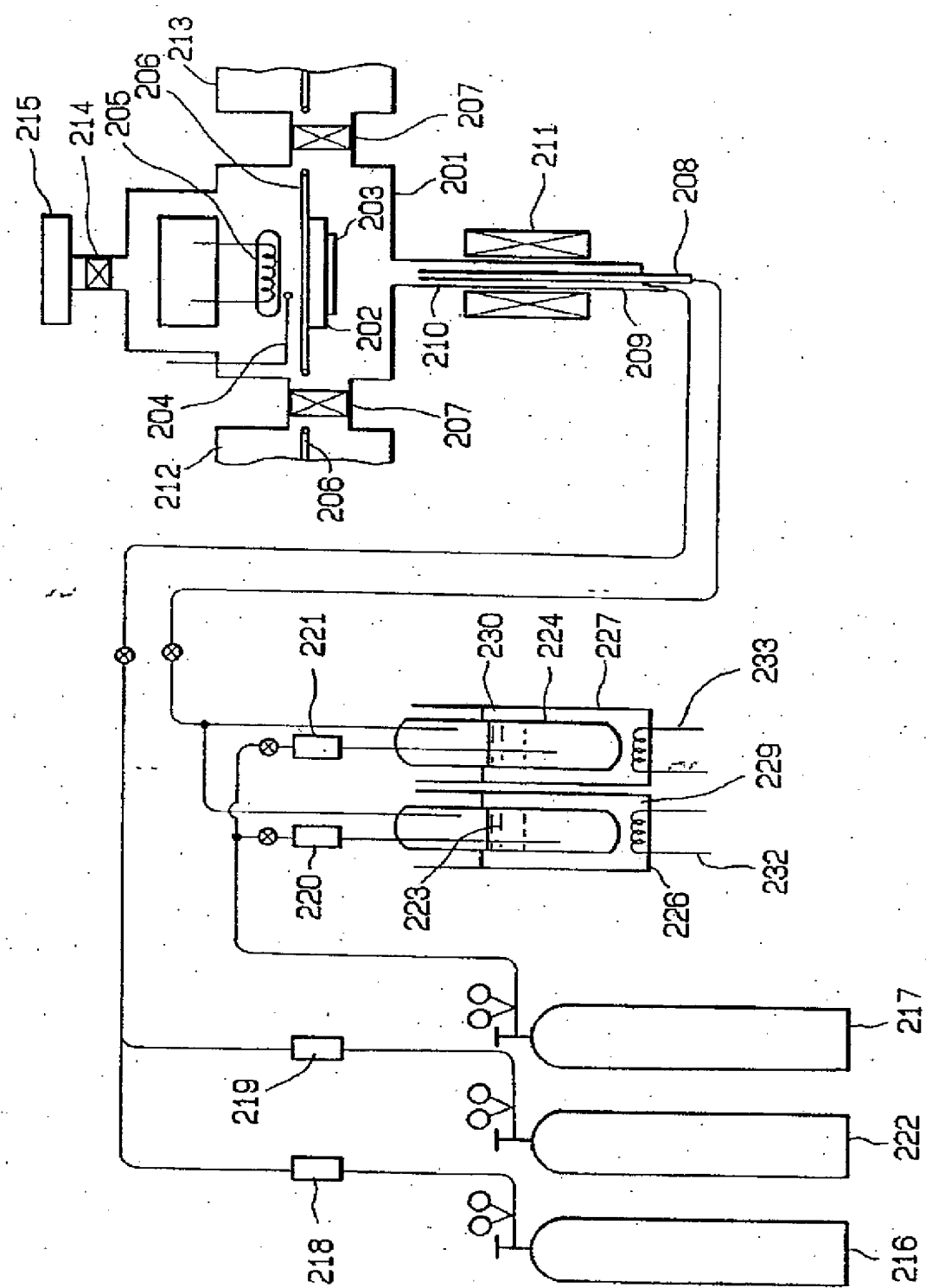


FIG. 3

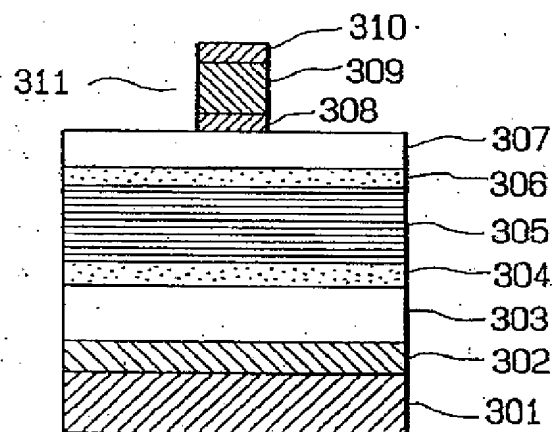
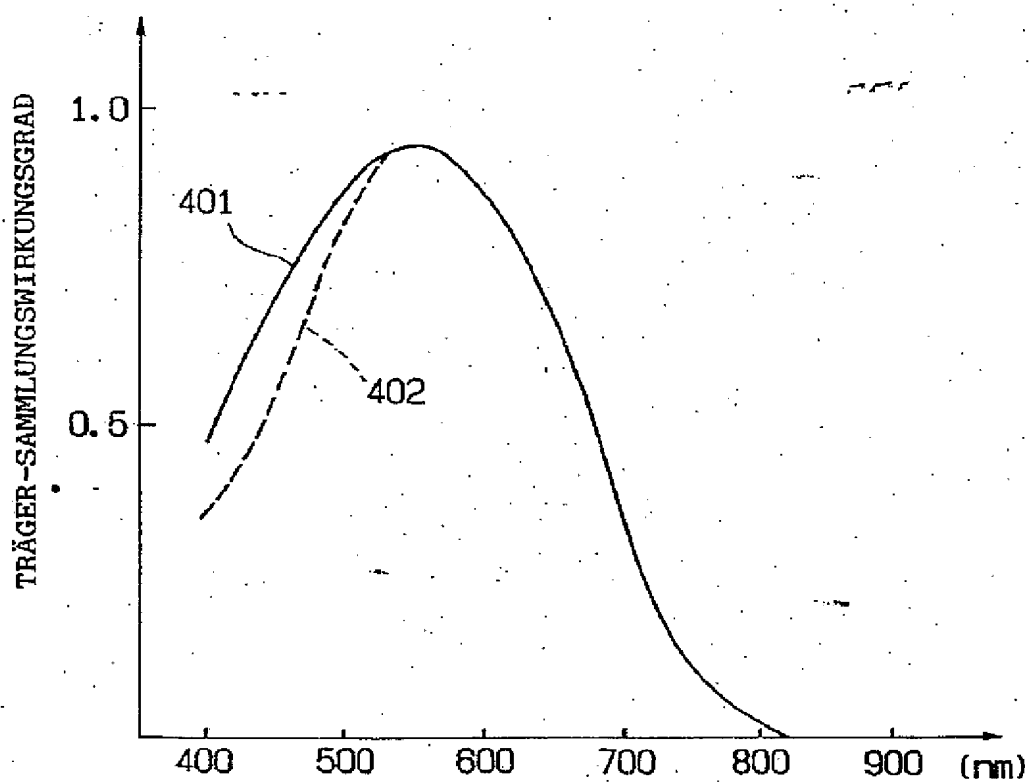


FIG. 4



05.09

28*

3916983

FIG. 5(A)

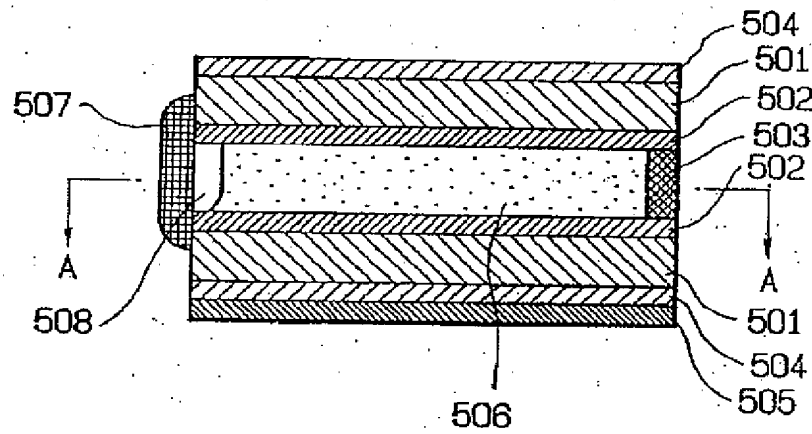


FIG. 5(B)

